

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-108632

(43)Date of publication of application : 20.04.1990

(51)Int.CI. A61K 37/52
A61K 37/52
A61K 37/52
A61K 37/52
A61K 37/52

(21)Application number : 01-221872 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 30.08.1989 (72)Inventor : FEINBERG BERNARD
FRYD MICHAEL
LEBERZAMMER ERNST

(30)Priority

Priority number : 88 238105 Priority date : 30.08.1988 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE INCREASED IN FLEXIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a printing plate improved in flexibility without affecting other properties by adding a specific monomer to a photosensitive composition comprising a binder having thermoplastic and elastomeric domains, an addition polymerizable ethylenically unsaturated monomer and a polymerization initiator before exposure.

CONSTITUTION: A layer of a photosensitive composition comprising (A) a binder having thermoplastic and elastomeric domains, preferably a styrene-butadiene-styrene block copolymer having the thermoplastic styrene domains and elastomeric butadiene domains, (B) an initiator or an initiation system activated with actinic radiations, (C) an addition polymerizable ethylenically unsaturated monomer having some compatibility with both the domains of the binder, preferably 1,3-hexanediol diacrylate and (D) an additional addition polymerizable ethylenically unsaturated monomer having no compatibility with the elastomeric domains of the binder [at (1:4) to (4:1) weight ratio of the components C:D], e.g. pentaerythritol monohydroxypentaacrylate is imagewise exposed to the actinic radiations. The unexposed portions are then removed to carry out postdevelopment treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)5月2日

【公開番号】特開平2-108632

【公開日】平成2年(1990)4月20日

【年通号数】公開特許公報2-1087

【出願番号】特願平1-221872

【国際特許分類第6版】

G03F 7/027

7/00 502

【F I】

G03F 7/027 7055-2H

7/00 502 7055-2H

手続補正書

平成8年5月27日

特許庁長官 清川佑二殿

1. 事件の表示

平成1年特許額第221872号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国テラウエア州ワイルミントン、マー
ケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ド・ヌムール・アンド・
カンパニー

3. 代理人

住所 東京都千代田区麹町一丁目10番地(麹町広洋ビル)

電話 (3261) 2022

氏名 (9173) 高木千嘉
(外2名)

4. 補正命令の口付(自発)

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- 2) 第62頁下から第7行の「施こす」を「施す」と補正します。
- 3) 第65頁第9行の「シエル」を「外側シエル」と補正します。
- 4) 同頁下から第5行の「トリアセテート」を「トリアクリレート」と補正します。
- 5) 第66頁下から第4行の「開始用系」を「開始系」と補正します。
- 6) 同頁末行の「として1,3-」を「としての1,6-」と補正します。
- 7) 第67頁第6行の「添加される」の後に「としてのジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート」を加入します。

以上

2. 特許請求の範囲

1) (a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和單量体、並びに付加重合開始剤又は開始系よりなる感光性組成物の層を化学放射線に像様露光し、

(b) 非露光部分を除去し、そして

(c) 後現像処理を施す

ことからなるフレキソ印刷感光性組成要素からの印刷用レリーフの製法において、少なくとも1つの追加のエチレン系不飽和單量体を、單量体の全重量を基にして第1の單量体対追加の單量体の比が1:4~4:1の範囲になるように添加し、該追加の單量体が結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である場合には、層を像様露光する前に該追加の單量体が感光性組成物に添加されることによりフレキソ印刷用レリーフの柔軟性を増大させる改良法。

2) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性的カバーシートよりなるフレキソ印刷感光性組成要素であって、該組成物が

(a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、

(b) 化学放射線によって活性化される開始剤又は開始系、

(c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和單量体、並びに

(d) 少なくとも1種の追加の付加重合性エチレン系不飽和單量体（ただし、第1の單量体対第2の單量体の比は、單量体の全重量を基にして1:4~4:1の範囲であり、該追加の單量体は、結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である）

よりなるものである上記の構成要素。

3) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性的カバーシートよりなるフレキソ印刷感光性組成要素であって、該組成物が

(a) 熱可塑性ステレン領域及びエラストマー性ブタジエン領域を有するステレンープタジエン-ステレンブロック共重合体、

(b) 化学放射線によって活性化される開始剤又は開始系、

(c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和單量体としての1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、並びに

(d) 結合剤のエラストマー領域と實質的に非配合性である追加の單量体（ただし、該單量体は、單量体の全重量を基にして第1の單量体対第2の單量体の比が1:4~4:1の範囲であるような量が添加される）としてのジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタ

アクリレート

よりなるものである上記の構成要素。

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-108632

⑬ Int.Cl.³
A 61 K 37/52

識別記号
ADU
ABF
ACV

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月20日

※
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全18頁)

⑮ 発明の名称 柔軟性が増大したフレキソ印刷版の製法

⑯ 特願 平1-221872

⑰ 出願 平1(1989)8月30日

優先権主張 ⑯ 1988年8月30日 ⑮ 米国(U.S.) ⑯ 238,105

⑯ 発明者 バーナード・フエイン アメリカ合衆国ニュージャージー州(07726) イングリッシュタウン。ティラーズミルロード374

バーグ

⑯ 発明者 マイクル・フライド アメリカ合衆国ニュージャージー州(08057) モレスタウン。イーストメイブルアベニュー 50

⑯ 出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン。マーケットストリート 1007

アンド・カンパニー

⑯ 代理人 弁理士 高木 千嘉 外2名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 柔軟性が増大したフレキソ印刷版の製法

2. 特許請求の範囲

1)(a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和单量体、並びに付加重合開始剤又は開始系よりなる感光性組成物の層を化学放射線に像様露光し。

(b) 非露光部分を除去し、そして

(c) 後現像処理を施す

ことからなるフレキソ印刷感光性構成要素からの印刷用レリーフの製法において少なくとも1つの追加のエチレン系不飽和单量体を、单量体の全重量を基にして第1の单量体対追加の单量体の比が1:4~4:1の範囲にな

るよう添加し、該追加の单量体が結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である場合には、層を像様露光する前に該追加の单量体が感光性組成物に添加されることによりフレキソ印刷用レリーフの柔軟性を増大させる改良法。

2) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性のカバーシートよりなるフレキソ印刷感光性構成要素であつて、該組成物が

(a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、

(b) 化学放射線によつて活性化される開始剤又は開始系、

(c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和单量体、並びに

(d) 少なくとも1種の追加の付加重合性エチ

特開平2-108632(2)

レン系不飽和単量体（ただし、第1の単量体対第2の単量体の比は、単量体の全重量を基にして1:4~4:1の範囲であり、該追加の単量体は、結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である）
よりなるものである上記の構成要素。

- 3) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性のカバーシートよりなるフレキソ印刷感光性構成要素であつて、該組成物が
- (a) 熱可塑性ステレン領域及びエラストマー性ブタジエン領域を有するステレン-ブタジエン-ステレンプロック共重合体、
 - (b) 化学放射線によつて活性化される開始剤又は開始系、
 - (c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体として1,3-ヘキサンジオールジアクリレート、

な溶媒を使用して非露光区域を洗い落す。蒸発によつて溶媒を除去し、所要の場合には、タックを除去するために表面を処理する。感圧性二重被覆接着剤テープ（版シリンダーを回つて包み、それに固着されている）を使用して版をプレスにのせる。次にこの版を接着剤と密に接触させてテープの外側を回つて包み、それに固着させる。版が十分柔軟性でない場合には、版は接着剤から分離、即ち脱層（delaminate）して不良印刷を生じる傾向があり、版シリンダーから完全に分離して印刷されない可能性がある。かくして、版は、周りを包んで固着されたままであるように十分柔軟性であることが重要である。

種々の剛性度を有する種々の光重合性組成物がフレキソ印刷版をつくるのに使用されている。これらの組成物は、それらが現像される溶媒の型に従つて、即ち有機溶媒可溶性であるか又は

並びに

- (d) 結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である追加の単量体（ただし、該単量体は、単量体の全重量を基にして第1の単量体対第2の単量体の比が1:4~4:1の範囲であるような量が添加される）
よりなるものである上記の構成要素。

5 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明はフレキソ印刷版の製法、更に詳細には、写真速度及び接着性のような他の性質に悪影響を与えずにこの版が増大した柔軟性を有するようなこれらの版の製法に関する。

〔発明の背景〕

フレキソ印刷は、感光性重合体を用いて次の方式で実施される。フレキソ印刷構成要素の感光性層を紫外線を使用して像様露光する。適当

水溶性であるかによつて分類され、それらは通常1)付加重合性非ガス状エチレン系不飽和単量体、2)化学放射線によつて活性化される光開始剤又は光開始系及び3)重合された共役ジエン単量体よりなる熱可塑性エラストマーの重合体結合剤よりなる。光重合性層は、Plambeckの米国特許2,760,863、Chenらの米国特許4,323,636、Todaらの米国特許4,045,231、Heinzらの米国特許4,320,188に教示されている。これらの組成物はすべて同じ欠陥を有する、即ちそれらはこれらの組成物からつくられる版に十分な柔軟度を与えない。これらの感光性組成物からつくられる版は、それらが固着されているシリンダーから外れる傾向を有する。

米国特許4,323,636は、感光性の溶媒可溶性構成要素を与える、溶媒可溶性熱可塑性エラストマーのプロック共重合体を教示し、これは文

字プレス印刷用フレキソ印刷レリーフをつくるのに有用である。それらのプロック共重合体は、25℃を超えるガラス転移温度を有する少なくとも2つの熱可塑性非エラストマー重合体プロック及び該熱可塑性非エラストマープロックの間に、10℃未満のガラス転移温度を有するエラストマー重合体プロックを有している。本質的に非光散乱性の混合物を確保するためにこの単量体は、共重合体のいずれか一方のプロック、好適にはエラストマープロックと配合性であるべきであることも教示されている。フレキソ印刷レリーフ印刷版用に有用である、エラストマープロック共重合体を含有する他の光重合性組成物が米国特許4,430,417及び4,045,231に教示されている。

光重合性構成要素及びレリーフ印刷版を製造する際のそれらの使用法は当該技術、米国特許

の単量体が結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である場合には、層を画像露光する前に該追加の単量体が感光性組成物に添加されることによりフレキソ印刷用レリーフの柔軟性を増大させることよりなる構成要素(element)からフレキソ印刷用レリーフの製法に関する。他の1面においては、本発明はなかんずく結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である追加のエチレン系不飽和単量体よりなるフレキソ印刷感光性構成要素にも関する。

(発明の詳細な説明)

本発明において使用するのに適している結合剤は2つの領域-エラストマー領域及び熱可塑性領域を有する。これらは溶媒可溶性又は水性又は半水性処理可能であることができる。プロック共重合体が所要の領域構造を有するかぎり、いずれも本発明を実施するに當つて適當である。

特開平2-108632(3)

2,760,863、米国特許3,556,791、米国特許3,798,035、米国特許3,825,430及び米国特許3,951,657において周知である。

(発明の要約)

本発明は、

a) 热可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体、並びに付加重合開始剤又は開始系よりなる感光性組成物の層を化学放射線に像様露光し、

b) 非露光部分を除去し、そして

c) 後現像処理を施す

ことよりなるフレキソ印刷感光性構成要素であつて、改良点として少なくとも1つの追加のエチレン系不飽和単量体を、単量体の全重量を基にして第1の単量体対追加の単量体の比が1:4~4:1の範囲になるよう添加し、該追加

これらのプロック共重合体は、米国特許4,323,636、米国特許4,430,417及び米国特許4,045,231において論ぜられており（これらはすべて参照例として提示される）、使用することができる。Shall Chemical Companyによつて製造されているKraton[®]族のトリプロック共重合体も本発明を実施するのに適している。Kraton[®]トリプロック共重合体は中心にエラストマープロック及び各末端に熱可塑性プロックを有している。これらのトリプロック共重合体は、3つの基本的な型の重合体、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(S-B-S)、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン(S-I-S)、或いはポリスチレン-ポリ(エチレンブタレン)-ポリスチレン(P-EB-S)に分けることができる。好適なトリプロック共重合体はS-B-Sトリプロックである。

特開平2-108632(4)

ここで使用される用語の結合剤は、エラストマーの交さ結合型コア及び熱可塑性の非交さ結合型シェルを有するコアシェルミクログルを包含する。かくして、予め形成された高分子の重合体及びエラストマーのコア及び熱可塑性のシェルを有するコアシェルミクログルから全体が構成されるコアシェルミクログル又は結合剤のブレンドを含む結合剤を使用することができます。例えば、米国特許4,726,877に開示されているミクログルは、エラストマーのコア及び熱可塑性の非交さ結合型シェルを有していない故に、それらのミクログルは本発明を実施するのに適していない。用語ミクログルは、乳化重合によつて製造される。0.01~10ミクロンの粒子径をもつ、 10^9 ~ 10^{10} の程度のような高い分子量の交さ結合型球形重合体分子を含む。好適には、使用されるコアシェルミクログルは、10%未

満の交さ結合をコア中に有し、シェルは交さ結合されていない。

コアシェルミクログルは広く種々の出発物質からつくることができる。便利には、ミクログルの大部分を製造する際モノエチレン系不飽和单量体が使用されるが、一方交さ結合剤は少なくとも2つの2重結合を有する。

適当な单量体は、C1~C18アルコールとのアクリル酸及びメタクリル酸のエステルである。メチルメタクリレート、エチルアクリレート、メタクリル酸、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、グリシンジルメタクリレート、ステレン及びアリルメタクリレートを挙げることができ。一方他の有用な单量体は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、ブタジエン及び2-エチル-ヘキシルアクリレートを包含する。コアをつくるのに好適な单量体

は2-エチル-ヘキシルアクリレートである。

他の適当な单量体は、ビニルエーテル及びビニルエステル、アクリル酸及びメタクリル酸のニトリル及びアミドを包含する。

好適な交さ結合剤はブタンジオールジアクリレート(BDDA)であるが、他にエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、ジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネット、ビニルアクリレート、ビニルアセテレン、トリビニルベンゼン、グリセリントリメタクリレート、ベンタエリスリトルテトラメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルアセテレン、ジビニルエタン、ジビニルサルファ

イド、ジビニルスルホン、ブタジエンのようなジエン、ヘキサトリエン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルシアナミド、グリコールジアクリレート、エチレングリコールジビニルエーテル、ジアリルフタレート、ジビニルジメチルシラン、グリセロールトリビニルエーテル等が包含される。

交さ結合は製造の間にコントロールされる。かくして、10%未満の交さ結合をもつコアを有するコアシェルミクログルは、コアを交さ結合させるために10%又はそれ以下の交さ結合剤を使用することによつて製造される。即ち、シェルをつくるために交さ結合剤は使用されない。

便利には、ミクログルの製造の際道している乳化剤及び開始剤と共に1つ又はそれ以上の单量体及び交さ結合剤を水に分散させる。常用の

特開平2-108632(5)

アニオン、カチオン又は非イオン系乳化剤及び水溶性開始剤を用いることができる。乳化剤の例は、ナトリウムラクリルサルフェート、ラクリルピリジンクロライド、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、コロイド状シリカ、アニオン系有機ホスフエート、マグネシウムモントリロナイト、1モルのオクチルフェノールとの1.2~1.3モルのエチレンオキサイドの反応生成物、二級ナトリウムアルキルサルフェート及びこれらの混合物である。通常反応剤の全重量を基にして0.25~4%の乳化剤が使用される。開始剤の例は、カリウムバーサルフェート、ナトリウムバーサルフェート、アンモニウムバーサルフェート、三級ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、アソビス(イソブチロニトリル)、アソビス(イソブチロイミジンハイドロクロライド)、過酸化水素及び硫酸第一鉄及

び周知のバーサルフェート-ビサルフェートの組合せのようなレドックス(還元-酸化)系である。通常共重合可能な単量体の重量を基にして0.05~5重量%の開始剤が使用される。

本発明の実施に適しているミクロゲルは、米国特許3,895,082に記載されているような乳化重合の技術によつて得ることができる(又、英國特許967,051が適當な方法を教示する)。この技術は、1セットの単量体を用いて反応を開始し、重合体のこの部分、即ちコアが重合体の他の部分、即ちシェルと異なつた単量体組成物である球形ミクロゲルを得るために反応の最終部分について比を変えることによつて改質することもできる。有機溶媒処理性が望ましくない場合には、水性処理性用にシェルを設計することも可能である。このことはシェルが酸改質された共重合体を含有するようにシェルを構成す

ることによつてなされる。本発明の場合には、シェルのガラス転移温度は10℃を超えて、コアのガラス転移温度は25℃未満であることが望ましい。かくして、コアはエラストマーであると特性化することができ、一方シェルは熱可塑性であると特性化することができる。

乳化重合の技術は、水相中分散された球形ミクロゲルを得る反応条件に関して周知である。この分散液をそのまま使用することができず、好ましくない不純物又は副生物を含有する場合には、ミクロゲルを感光性組成物として使用する前に固体に変換することが通常必要である。この目的のために周知の凝固、伊過、洗浄及び乾燥の技術を用いてよい。凍結乾燥が本発明の場合特に有用な方法である。一般にミクロゲル中交さ結合剤の量は、ミクロゲルの全重量の20重量%、好適には10重量%未満である。

コア対シェルの重量比は通常約4:1~約1:4の範囲である。

適當な予め形成された高分子の重合体は次のものを包含する。ポリアクリレート及びアルファ-アルキルポリアクリレートエステル、例えば、ポリメチルメタクリレート及びポリエチルメタクリレート、ポリビニルエステル、例えば、ポリビニルアセテート、ポリビニルアセテート/アクリレート、ポリビニルアセテート/メタクリレート及び加水分解されたポリビニルアセテート、エチレン/ビニルアセテート共重合体、ポリステレン重合体及び、例えば無水マレイン酸及びエステルとの共重合体、ビニリデンクロライド共重合体、例えばビニリデンクロライド/アセトニトリル、ビニリデンクロライド/メタクリレート及びビニリデンクロライド/ビニルアセテート共重合体、ポリビニルクロライド

特開平2-108632(6)

及び共重合体、例えば、ポリビニルクロライド／アセテート、飽和及び不飽和ポリウレタン、合成ゴム、例えば、ブタジエン／アクリロニトリル、アクリロニトリル／ブタジエン／ステレン、メタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／ステレン共重合体、2-クロロブタジエン-1,3-重合体、塩素化ゴム、並びにステレン／ブタジエン／ステレン、ステレン／イソブレン／ステレンブロック共重合体、約4,000～10,000,000の平均分子量を有するポリグリコールの高分子量ポリエチレンオキサイド、エポキサイド、例えばアクリレート又はメタクリレート基を有するエポキサイド、コポリエステル、例えば式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （式中nは2～10の整数である）のポリメチレングリコール、並びに(1)ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸及びテレフタル酸、(2)テレフタル酸、イソフタル酸及

びセバシン酸、(3)テレフタル酸及びセバシン酸、(4)テレフタル酸及びイソフタル酸及び(5)酸グリコール及び(6)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸及び(7)テレフタル酸、セバシン酸及びアシピン酸から製造されるコポリエステルの混合物の反応生成物から製造されるもの、ナイロン又はポリアミド、例えばN-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド、セルロースエステル、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート及びセルロースアセテートブチレート、セルロースエーテル、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース及びベンジルセルロース、ポリカーボネット、ポリビニルアセタール、例えばポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリホルムアルデヒド。

感光性組成物の水性現像が望ましい場合には、

結合剤は水性現像液中組成物を処理可能にするのに十分な酸性その他の基を含有するべきである。有用な水性処理可能な結合剤は、米国特許3,458,311及び米国特許4,273,857に開示されているものを含む。有用な両性重合体は、N-アルキルアクリルアミド又はメタクリルアミド、酸性フィルム形成性共重合体及び米国特許4,293,635に開示されているもののようなアルキル又はヒドロキシアルキルアクリレートを包含する。

結合剤は、感光性組成物の少なくとも3.5重量%で存在する。

配合性(compatibility)とは認められる化学放射線(actinic radiation)の散乱を起こすことなしに2つ又はそれ以上の成分が互に分散状態に保たれる能力を意味する。

第1の単量体又は追加の単量体として適当な

単量体の選択は実施例1に記載される配合性試験を使用することによって決定される。同様な試験がHandbook of Adhesives, 2版, 307頁, I. Skeist編, Van Nostrand Reinhold Co. (1977) (参照用として提示される)に記載されている。実施例1及びHandbook of Adhesivesの配合性試験に記載されている試験は共に、どの領域とある単量体が配合性であるかを定性的に決定する。乾燥されたフィルムの透明性は相互の可溶性を示す。ハイズは若干の配合性を示す。不透明なフィルムは実質的な非配合性を示す。

上に論じられた米国特許4,323,636は、エチレン系不飽和単量体が結合剤中使用されるブロック共重合体のいずれかのブロックと配合性である時、本質的に非光散乱性の混合物を確保することができることを教示している。それは、包装工業における印刷に使用されることが多い

特開平2-108632(フ)

小型シリンダーに固着状態に保たれるのに十分な程度の柔軟性を有する更に柔軟性の印刷構成要素を得る方法を教示していない。

驚くべきことに又予期に反して結合剤の両構成要素と配合性である第1の単量体及び結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である少なくとも1つの追加の単量体の混合物を使用することにより、穿刺速度、低温流れに対する抵抗性等のような他の性質に悪影響を及ぼすことなしに、更に柔軟性のフレキソ印刷版を得ることができることが発見された。第1の単量体対追加の単量体の比は通常1:4~4:1の範囲である。

ここに挙げられる追加の単量体は硬質重合体を生じることが知られ、かくして印刷版の柔軟性を低下させることができることが予期されたのでこの発見は驚くべきでありかつ予期に反している。

はエラストマー領域の外に分布していると考えられる。追加の単量体は熱可塑性の領域に主に分布しているか又はそれ自身の領域を形成している。追加の単量体が評価される時には転移温度の低下がエラストマーの領域について観察されるべきでない。

結合剤の領域の溶解性パラメーターに比して単量体の溶解性パラメーターを評価することにより、単量体が結合剤の特定の領域の方と配合性であるか否かを見積ることも可能である。重合体の溶解性パラメーター(SP)は、重合体が(a)すべての割合で、(b)熱の効果なしに、(c)容積の変化なしに、そして(d)反応又はいずれの特別な随伴するものなしに混合される溶媒の溶解性パラメーターと同じであると定義される。そこで溶解性パラメーターは、固体又は液体の分子を結合させる全体の力の尺度である。一般的なア

上述し、又実施例1中の配合試験の外に、3つの技術、熱機械分析(TMA)、動的機械分析(DMA)及び示差走査カロリメトリー(DSC)のいずれか1つを使用することにより、どの領域中に単量体が主に分布したかを評価することによつて配合性を決定することが可能である。これらの技術はガラス転移温度によつて別個の領域を同定するために異なる重合体の性質を調べる。DSCは重合体の熱容量を調べる。TMAはガラス転移温度より上の重合体の自由容積を調べる。DMAは重合体のモジュールの変化を調べる。

単量体がある領域に実質的に分布した時には、ガラス転移温度の低下が観察されるべきである。第1の単量体の場合には、結合の両領域が影響されるべきであると考えられる。かくして、両領域のガラス転移温度の低下が観察されるべきである。追加の単量体の場合には追加の単量体

プローチは同じ溶解性パラメーターを有する材料が混和性である傾向を有することである。異なる溶解性パラメーターをもつものは互に不溶性である傾向を有する。例えば、Kraton[®] ポリブタジエン中間プロック、即ちエラストマー領域は約8.4の溶解性パラメーターを有し、ポリスチレン領域は約9.1の溶解性パラメーターを有する。熱可塑性領域と配合性である単量体は9.1又はそれ以上の溶解性パラメーターを有すべきである。単量体がエラストマー領域の溶解性パラメーターより実質的に高い溶解性パラメーターを有する場合には、それはエラストマー領域と実質的に非配合性であることがありそうである。

第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体として有用な単量体は、遊離ラジカル開始型連鎖生長性付加重合によつて高重合体を形成するこ

特開平2-108632(8)

とができるべきであり、結合剤の両領域と若干の配合性を有することができる。第1の付加重合性重合体としてアルコールの不飽和エステル、特にアルファ-メチレンカルボン酸及び置換アルファ-メチレンカルボン酸の前記エステル、更に特にアルキレンポリオールの前記エステル、そして最も特に2~15の炭素原子のアルキレンポリオールから製造されるアルキレンポリオールジ-及びトリーアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブロバンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,2-ベンゼンジメタノールジアクリレート、1,3-ブ

体である。

追加のエチレン系不飽和単量体として適している単量体は、結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性であるべきである。このことは第1の単量体を選択するための上述した技術のいずれかを使用することによつて決定することができる。単量体がエラストマー領域と実質的に非配合性である場合には、それは結合剤のエラストマー領域の溶解性パラメーターを大きく超える溶解性パラメーターを有すべきである。溶解性パラメーターは多相系中成分の最終の配置について決定的ではないと理解されるべきである。これらは成分が見出される場所の見込みについて指針を与えるだけである。

実施例1に詳述される配合性試験を使用して追加の単量体として有用な単量体を選択した。この試験において実質的に不透明なフィルムを

ロバンジオールジアクリレート、1,3-ベンタジオールジメタクリレート、p-アルファ、アルファ-ジメチルベンジルフェニルアクリレート、ヒ-ブチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,10-デカジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールブロバンジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタジオールジメタクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、エチレングリコールアクリレートフタレート等が挙げられる。1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが本発明の方法を実施するのに好適な第1の付加重合

生じることによつてエラストマー結合剤溶液と反応するような単量体は、結合剤のエラストマーのポリブタジエン領域と実質的に非配合性である。上にノートされたように、若干の非配合性を有する成分は光を散乱するくもつた混合物を形成する。最光度の光散乱を有する不透明な混合物は成分の実質的な非配合性を示す。

次のものは、配合性試験によつて決定された追加の単量体として適していることが見出された単量体の例示である。ベンタエリスリトールテトラアクリレート(PETA)、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート(DIPETA)、高プロポキシ化グリセロールトリアクリレート、ビスフェノールのような芳香族ボリヒドロキシ化合物から誘導されるジエポキシポリエーテルのジアクリレート及びジメタクリレートエステル、米国特許3,661,576中Crary

らによつて記載されているもののようなノボラツク及び類似の化合物。DIPETAは追加の単量体として使用するのに好適な単量体である。実施例1中記載される配合性試験は、研究されている成分によつて多數の異なる単量体及び結合剤溶液について実施することができると理解されるべきである。例えば、ポリイソプレン及びポリ(エチレンブタレン)を含有するエラストマーの結合剤溶液を使用することができる。選択は感光性組成物を処方する際興味がある結合剤によつてきまる。

第1の単量体対追加の単量体の比は単量体の全重量を基にして約1:4~約4:1の範囲であることができる事が見出されている。好適には、単量体の比は約1:1又は最も好適には1:3である。それより望ましくないが第1の単量体対第2の単量体の比約3:1を有する処

のような単量体は光重合させる時硬質重合体を生じるので、これらの重合体はこれらの重合体を含有する組成物からつくられる版の柔軟性を著しく低下させることが期待されることである。得られた版が増大した柔軟性を有するだけではなく、低温流れに対する抵抗性、写真速度、接着等のような印刷版の他の性質が悪影響を受けない。

可塑剤を使用する場合には、それは結合剤のエラストマー領域と配合性であるべきである。適当な可塑剤の例は、液状低分子量($MW < 5000$)ポリブタジエン及び脂肪族炭化水素油である。可塑剤は使用される場合には感光性組成物の少なくとも5重量%が通常存在する。

化学放射線によつて活性化可能でありそして185°C以下において熱的に不活性である好適な遊離ラジカル発生性付加重合開始剤は、共役炭

特開平2-108632(9)

方を用いて実施することが可能である。他の性質が悪影響を受ける可能性があるので、追加の単量体を全部有しそして第1の単量体を有さない組成物は避けるべきである。

一般に、感光性組成物の重量を基にして少なくとも5%の全単量体、即ち第1の単量体及び追加の単量体が存在する。

エラストマー領域の外側の追加の単量体の分布はエラストマー領域の交さ結合を抑え、結合剤の熱可塑性領域からエラストマー領域中へ可塑剤(組成物中存在する場合には)を追い出すと考えられる。少なくとも1つのエラストマー領域と非配合性である単量体及び結合剤の両領域と若干の配合性を有する単量体を選択することによつて得られる驚くべきかつ予期に反した効果は、DIPETA、PETA及び高プロキシ化グリセロールトリアクリレート、ジアクリレート等

素鋼系中2つの環内炭素原子を有する化合物である置換又は非置換多核キノン、例えば9,10-アンスラキノン、1-クロロアンスラキノン、2-クロロアンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-三级アルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、2,3-ベンズアンスラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1,4-ジメチルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、2-フェニルアンスラキノン、2,3-ジフェニルアンスラキノン、アンスラキノンアルフアースルホン酸のナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアンスラキノン、レチシキノン、7,8,9,10-テトラヒドロ-ナフタセンキノン、並びに1,2,3,4-テトラヒドロベン

特開平2-108632(10)

ズ(a)アンスラセン-7,12-ゾンを包含する。同じく有用である他の光開始剤が、8.5℃の低温において熱的に活性のあるものもあるが、米国特許2,760,863に記載され、ベンゾイン、ビバロインのような開位ケトアルドニルアルコール、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチル及びエチルエーテル、アルファ-メチルベンゾイン、アルファ-ヘンゾイン及びアルファ-フエニルベンゾインを含むアルファ-炭化水素置換芳香族アシロインを包含する。米国特許2,850,445; 2,875,047; 3,097,096; 3,074,974; 並びに3,145,104に開示されている光感性染料及び還元剤、並びにフエナジン、オキサジン、並びにキノン類の染料、米国特許3,427,161; 3,479,185; 並びに3,549,367に記載されているMichlerのケトン、ベンゾフエノン、水素ドナーによる2,4,5-トリフェニ

びクロラニール。米国特許4,168,982に開示されているニトロソ組成物も熱重合阻害剤のために有用である。阻害剤は通常感光性組成物の少なくとも0.001重量%で存在する。

適当な基材又は支持材料は次のものを包含する。金属、例えばスチール及びアルミニウム板、付加重合体、特にビニルクロライド、ビニルアセテート、ステレン、イソブチレン及びアクリロニトリルとのビニリデンクロライド共重合体、ビニルクロライド単独重合体及びビニルアセテート、ステレン、イソブチレン及びアクリロニトリルとの共重合体、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、例えばポリヘキサメチレンセバシアミドのような線状縮合重合体、ポリイミド、例えばEdwardsに譲渡された米国特許3,179,634に開示されているフィルム及びポリエスチルアミド、例えばボ

ル-イミダゾリル2量体、並びにそれらの混合物を開始剤として使用することができる。同様に米国特許4,341,860のシクロヘキサジエノン化合物が開始剤として有用である。光開始剤及び光阻害剤と共に米国特許4,162,162に開示されている増感剤も有用である。開始剤は感光性組成物の重量を基にして0.001%~1.00%又はそれ以上の量で存在する。

光重合性組成物中使用することができる熱重合阻害剤は次のものである。p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、並びにアルキル及びアリール置換ハイドロキノン及びキノン、三級ブチルカテコール、ピロガロール、鋼レゾネート、ナフチルアミン、ペータ-ナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-三級ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼン、p-トルキノン及

リヘキサメチレンジパミドアミドペートのような種々のフィルム形成性合成樹脂又は高重合体。種々の繊維(合成、改質、或いは天然)、例えばセルロース繊維、例えば綿、セルロースアセテート、ビスコースレーヨン、紙、ガラスウール、ナイロン及びポリエチレンテレフタレートのような充填剤又は強化剤が合成樹脂又は重合体基材中に存在することができる。これらの強化型基材は積層形態で使用されてよい。米国特許2,760,863に開示されている種々のアンカーレー層を使用して支持体と感光性層との間に強い接着を得ることができ、或いは透明な支持体の場合には、支持体を通して化学放射に曝露することが有用なことがある。Burgに譲渡された米国特許3,036,913に開示されている接着剤組成物も有効である。

ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレ

特開平2-108632(11)

ンその他の剥離可能な材料の薄いフィルムのような透明カバーシートが貯蔵又は操作の間感光性層の汚染又は傷害を防止するために使用される。溶媒現像可能な光重合性組成物の場合には、薄い硬質、柔軟性の溶媒可溶性層、例えばポリアミド、ポリエチレン及びポリビニルアセテートの共重合体の層が感光性層の上面に使用されて画像を持つネガ又はその上に重層されたトランスパレンシーを再使用のために保護するか又は感光性面との接触又は並びを改善する。

一般に、感光性重合体構成要素からフレキシ印刷版の製法は、主画像露光、現像又は洗い出し、乾燥を含む後現像処理、並びに後露光の工程を含む。

脱粘着 (detackification) は表面が尚粘着性である場合に施すことができる隨意の後現像処理である。

溶媒を用いて除去される。このプロセストラントランスパレンシーは、セルロースアセテートフィルム及び配向型ポリエステルフィルムを含むいずれらの適当な材料で構成されていてよい。

この光重合過程においては任意の光源からの任意の型の化学放射線を使用することができる。放射は点光源から放射されても平行光線又は発散光束の形態であつてもよい。画像を持つトランスパレンシーに比較的近い広い放射源を使用することにより、トランスパレンシーの透明な区域を通過する放射は発散光束として入り、かくしてトランスパレンシーの透明な部分の真下の光重合性層中選択的に発散する区域を照射する。この結果光重合性層の底部において最大の幅を有する重合体レリーフ、即ちフラストラムを生じ、レリーフの最上面は透明な区域の寸法である。

透明支持体を有する構成要素の場合パックフラッシャーを使用してよい。パックフラッシャーは一般に360 nm付近の主波長を発する放射源を使用する。それは版を増感する役割を有し、版レリーフの深さを確立する。パックフラッシャー操作は、感光性重合体層に支持体を通して均一かつ比較的短かい露光を与え、それにより支持体の区分中結合剤及び单量体を交さ結合させる。

印刷用レリーフは、画像を持つトランスパレンシーを通して感光性層の選択された部分を化学放射線に露光することによって本発明の感光性組成物からつくることができる。付加重合又は交さ結合の間に層の放射線に露光された部分においてエチレン系不飽和化合物組成物は不溶性の状態に変換され、層の非露光部分又は区域においては有意な重合又は交さ結合がおこらない。層の非露光部分は有機又は水性又は半水性

化学放射線によつて活性化可能な過酸ラジカル発生系は紫外の範囲においてその最大感度を示すので、好適には約2500 Å～5000 Åの波長範囲を有する。この放射の有効量を放射源が与えるべきである。適当な前記放射源は、太陽光線の外に、炭素アーク、水銀蒸気アーク、紫外放射発生けい光体をもつけい光ランプ、アルゴンクローランプ、レーザー、電子フラッシュユニット及び写真用投光器を含む。電子加速器及び適当なマスクを通す電子光束も有用であることがある。勿論、水銀蒸気ランプ、特に太陽光線ランプが最も適している。

放射露出時間は、放射の強度及びスペクトルエネルギー分布、組成物からのその距離及び利用できる組成物の種類及び量によつて、1秒の何分の一から何分かまで変動してよい。慣習的には水銀蒸気アーク又は太陽光線ランプが感光

特開平2-108632(12)

性組成物から約1.5～約6.0インチ(3.8～15.3cm)の距離で使用される。露光温度は好適にはほぼ環境温度又はそれよりわずかに高く、即ち約20°～約35°Cにおいて操作される。

溶媒現像は約2.5°Cにおいて実施されてよいが、溶媒が温かい、即ち30°～60°Cである時最も良の結果が時に得られる。露光時間は変えることができるが、約5～25分の範囲であることが好適である。現像液は、浸漬、噴霧及びブラシ又はロールかけを含む任意の便利な方式で実施してよい。ブラシかけは組成物の非重合又は非交さ結合部分の除去を助ける。洗い出しへ、溶媒及び機械的ブラシかけ作用を使用して版の非露光部分を除去し、露光された画像及び床面を構成するレリーフを残す自動処理ユニット中で実施されることが多い。

溶媒現像に就いて、レリーフ印刷版は一般に

理、300 nmより小さい波長の光による処理等のような当該技術において周知の方法によつて除くことができる。

各露光工程の主な目的は重合に作用することであり、市販の紫外-けい光管、中、高及び低圧水銀蒸気ランプ、アルゴンクローランプ、電子フラッシュユニット、写真用投光器、パルス型キセノンランプ、炭素アーキランプ等を含む種々の光源を使用することができる。放射源は230～450 nm、好適には300～420 nm、そして更に好適には340～400 nmの範囲の波長を有する放射の有効量を発生しなければならない。効率のよい光重合のために、光重合性層に存在する光開始剤の吸収特性に波長をマッチさせる。標準放射源は、Sylvania 350 Blacklightけい光ランプ(FR 48T12/350V/L/VHO/180, 115W)であり、これは354 nm付近の中心波長を有する化学放射

乾式プロット又はふき取りされ、次に強制空気又は赤外炉中乾燥される。乾燥時間及び温度は変動するが、60°C(140°F)において60～120分間の乾燥が典型的である。支持体の収縮が整合の問題を起こすことがあるので高温はすすめられない。一夜(16時間又はそれ以上)の追加の空気乾燥が普通である。溶媒は環境条件における乾燥の間印刷用レリーフから蒸発し続ける。

大部分のフレキソ印刷版は、光交さ結合過程が完了していることそして版が印刷及び貯蔵の間安定に保たれることを確実にするために均一に後露光される。この「後露光」は主露光と同じ紫外放射源(通常300～420 nmの波長)を利用する。後露光は重合を完了させそして版の硬度及び持続性を最大にするために使用されるが、粘着性を除かない。粘着性は臭素溶液による処

理を発生する。露光時間は、ランプの出力、ランプからの距離、所望のレリーフの深さ、並びに版の厚さによつて数秒から数分まで変動する。

次の実施例は本発明の実施を例示する。

実施例 1

单量体の重合体との配合性の決定

1.6-ヘキサンジオールジアクリレート(HMDA)
 (1)、イソデシルアクリレート(2)、C-14ジアクリレート(3)、プロポキシ化ネオペンチルグリコールアクリレート(4)、高プロポキシ化グリセロールトリアクリレート(HPOT)(5)、ベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート(6)及びビスフェノールA及びエピクロロヒドリンから誘導されたビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステル(DAE)(7)を異なつた重合体中配合性について次の操作に従つて試験した。

塩化メチレン 200g 中ポリスチレン (Aldrich Chemical Co.) 20g を溶解することによって熱可塑性結合剤溶液 (B2) をつくつた。塩化メチレン 200g 中シス - 1,4 - ポリブタジエン (Firestone Co.) を溶解することによってエラストマー結合剤溶液 (B1) をつくつた。塩化メチレン 200g 中 Kraton[®] 1102、20g を溶解することによって結合剤溶液 (B3) をつくつた。Kraton[®] 1102 は Shell Chemical Company によって製造される S-B-S トリプロック重合体である。

各結合剤溶液 20g に各単量体 0.5g を添加した。各溶液は透明であつた。

各溶液の少量を Mylar[®] スクエアの約半分を占めるように Mylar[®] スクエアに注いだ。各スクエア上溶液を乾燥させた。表面にフィルムが形成された。溶液の全系列を調べた。形成されたフ

ール A 及びエピクロロヒドリンから誘導されるビスフェノール A エポキシ樹脂のジアクリレートエステルはエラストマー (B1) 結合剤溶液と実質的に非配合性であつた。結果を表 1 に示す。

表 1

結合剤 溶 液	単 量 体						
	1	2	3	4	5	6	7
B1	P	C	C	P	X	X	X
B2	C	C	C	C	X	X	P
B3	C	C	C	C	X	P-X	C

C = 透明 / ノンスパレント

P = くもり / ハイジ

X = 実質的に不透明

実施例 2

塩化メチレン 580g、1,1,1 - ジメトキシフエニルアセトフェノン 53.2g、ブチル化ヒドロキシトルエン 26.6g 及び染料溶液 6.4g を室温において混和してマスター パッチを得た。染料

特開平2-108632 (13)

イルムの型を透明 / ノンスパレント、くもり / ハイジ又は実質的に不透明と特性化した。

重合体と配合性である単量体は Mylar[®] 表面に透明なフィルムを生じた。若干の非配合性を有する単量体はくもつたフィルムを生じ、非配合性である単量体は本質的に不透明なフィルムを生じた。下に示される結果によれば HMDA、イソデシルアクリレート、C-14ジアクリレート及びプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートは 3 つの結合剤溶液すべてと若干の配合性を有していた。かくして、それらは第 1 の単量体として有用である。

追加の単量体として有用な単量体は、エラストマー (B1) 結合剤溶液と組合わせた時 Mylar[®] 表面に本質的に不透明又はくもつた - 不透明なフィルムを形成した。高プロポキシ化グリセロールトリアセテート、DIPETA 及びビスフェノ

溶液はヒドロキシエチルメタクリレート中 25.6% の赤色染料 C1109 よりなつていた。

マスター パッチ 25g、Kraton[®] 1102、58.5g、並びに表 2 に列記された量の DIPETA、HMDA 及び可塑剤を一しょに手で搅拌し、一夜放置した。可塑剤は等重量の 2 つの液状可塑剤 - シス 1,4 - ポリブタジエン (Huls、西ドイツ) 及び 1,2 - ポリブタジエン (Nippon Soda Company、日本) の混合物であつた。

別示しないかぎり量はすべてグラム単位である。

表 2

成 分	A	B	C	D	E	
	DIPETA ²	10.0	7.5	5.0	2.5	0.0
HMDA ¹	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
可塑剤	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	

¹ = 第 1 の単量体として使用

² = 追加の単量体として使用

特開平2-108632 (14)

翌日この混合物を2つのロールミル上120~130°Cにおいて15分間粉砕した。

粉砕された重合体95gを6"×9"×0.117"のかた中に入れた。次にこの重合体を、支持体及びカバーシートを構成する2片のポリエチレンの間にはさみこんだ。カバーシートはその上面に薄い(0.0002")の剝離層(Henkel Companyによって製造されたガリアミドホシトメル接着剤化合物)が被覆されていた。このものを約140°Cの加熱圧板の間で最小の接触において3分間、5000psiにおいて2分間そして10,000psiにおいて1分間プレスした。

実施例 3

マスター パッチ(例2に述べたとおりつくられた)25g、Kraton[®] 1102、58.5g、低分子量ポリブタジエン可塑剤28.5g、並びに下にノートされた量の単量体を一しょに手で搅拌し、

ルダーに入れた。縁に懸垂する板の最下部から机に垂線を引いた。板の柔軟性は机の最上部への垂線の距離(単位mm)として測定された。一般に、机の最上部への垂線の距離が高い程柔軟性は大きい。表3に示されるデータは、追加の単量体が多い粗板の柔軟性が大きいことを示す。しかし、板AはDIPETAのみを含有し、最大の柔軟性を有したが、追加の単量体をすべて有する板は不良の写真速度を有していた(例8中のデータ参照。)。

この柔軟性試験から得られたデータはシロアリ硬度の結果によつて補められた。これを表3に示す。

放置した。

单量体	板F	板G
C-14ジアクリレート1	5.0	1.00
HPGT ²	5.0	0.0

1=第1の单量体として使用
2=追加の单量体として使用

上の例2に記載された操作に従つて感光性の板を製造した。

実施例 4

印刷版(printing plate)の柔軟性試験

1-1/4"×9"の寸法を有する板(plate)A~Gを、1列のSylvania 350 Blacklightけい光ランプ(FR48T12/350VL/VHO/180、115W)を使用して背面を通して2分間そして前面を通して18分間露光した。この板を30分間平らで放置した。次に、この板を、板の7インチが机の縁に懸垂するように机の縁にのせられたま

表 3				
单量体	HMDS ¹ (g)	DIPETA ² (g)	柔軟性(=)	露光時シロアリ硬度
A	0	1.0	9.5	5.3
B	2.5	7.5	8.4	5.5
C	5.0	5.0	8.7	5.8
D	7.5	2.5	8.3	5.8
E	1.0	0	7.2	6.2
F	0.5	0.5	9.3	5.6
G	0.5	0.5	8.6	6.0

1=第1の单量体 2=追加の单量体 3=例3参照

実施例 5

使用された単量体を変えたこと以外は例2に記載された操作に従つて板H~Oをつくつた。

使用された単量体を表4に示す。別示しないかぎり量はすべてグラム単位である。

板H~Oを実施例4に記載された操作に従つて柔軟性について試験した。柔軟性のデータを表4に示す。

特開平2-108632(15)

板	表 4 单量体(グラム)						柔軟性 (mm)	
	第1の单量体		追加の单量体					
	HMDA	C-14ジアクリレート	DIPETA	HPGT	DAE			
H	0	0	10	0	0	99		
I	0	5	5	0	0	90		
J	0	10	0	0	0	73		
K	10	0	0	0	0	72		
L	5	0	0	5	0	81		
M	0	0	0	10	0	85		
N	0	0	0	0	10	101		
O	5	0	0	0	5	85		

これらの結果は、第1の单量体を含有する板の柔軟性が追加の单量体も存在する時に増大することを示す。板J及びKは第1の单量体をすべて含有し、夫々柔軟性の読み73及び72を有していた。板I、L及びOは1:1の比の第1及び追加の单量体を含有していた。柔軟性の

ランプ(FR4 8T 12/350 VL/VHO/160、115W)を使用して背面を通して2分間そして前面を通して18分間露光した。

板1及び8は追加の单量体をすべて含有していた。板5及び7は第1の单量体をすべて含有していた。板2、3、4及び6は第1及び追加の单量体の混合物を含有していた。

接着試験

接着が低過ぎる場合には感光性重合体がポリエスチル支持体から分離するので、ポリエスチル支持体への感光性重合体の接着は重要である。印刷の間にこれがおこる場合には大きな問題が招来される。板1~8中使用された感光性重合体の接着を、毎分10インチの割合で1インチ幅の細片をはがすことによってInstron引張り試験機で測定した。試料の形状は“T-ピール”(T-peel)であった。結果は試料インチあたりボ

認めるべき改善が観察された。結果は夫々90、81及び85であった。きわめて驚くべきことは、追加の单量体として使用された单量体が純質の板を生じることが知られ、尚、結果が单量体の混合物を含有する板の柔軟性の増大を示すことである。

実施例 6

他の系列の板をつくり、柔軟性、接着及び写真速度について試験した。

実施例2に記載したとおりつくつたマスター・バッチ50g、Kraton^① 1102、1179及び同じく例2に記載された可塑剤57g、並びに表5に示した量の单量体を一しょに手で搅拌し、放置した。量はすべてグラム単位である。

実施例2に記載した操作に従つて板1~8を製造した。1-1/4"×9"の寸法を有するこれらの板を、1列のSylvania 350 Blacklightけい光

ンドの単位で扱わされる。接着試験の結果を表5に示す。板インチあたり5ポンド未満の接着をもつ板はポリエスチル支持体に正しく接着しなかつた。

板	第1の单量体 ^c		追加の单量体 ^d		柔軟性 ^a (mm)	露出済 シヨア ^b 硬度	板の 接着 (ポンド/ インチ)
	HMDA	C-14ジアクリレート	HPGT	DIPETA			
1	0	0	0	20	103	50	20
2	5	0	0	15	95	53	16
3	10	0	0	10	83	58	100 ^b
4	15	0	0	5	82	62	2.0
5	20	0	0	0	64	64	0.8
6	0	10	10	0	75	59	0.1
7	0	20	0	0	80	62	0.1
8	0	0	20	0	95	55	0.5

a. 柔軟性のデータは実施例4に記載した操作に従つて得られた。

b. この数は感光性重合体と支持体との間の結合が感光性重合体を合わせて保持する結合より強いことを示す。

c. 量はグラム単位である。

特開平2-108632(16)

表5中の結果は板1、2及び3が最も優れた接着を有したことを示す。板2及び3は表5に示される量のDIPETA及びHMDAを含有していた。板1～3は又良好な柔軟性及びシロアリ硬度の読みを有していた。

実施例 7

板の相対写真速度を、(1) 7.5ミルの床面深さを達成するのに要した背面露光時間、(2) 2ミルの線によって表わされる画像の細部を保持するのに要した露光時間及び(3) 2ミルのハイライトドットを保持するのに要した露光時間を調べることによって決定した。使用された露光源は例4に記載したのと同じであつた。

背面露光時間を決定するために、各板の異なるセグメントが0、30、60、90、120及び150秒間露光されるように透明支持体を通して板を露光した。次に板を、Cryol[®] Washout

装置した最小時間であつた。

結果は表6に示され、写真速度が2つの単量体のブレンドを用いて第1の単量体単独を用いたのと同じであつたこと、即ち追加の単量体の存在が写真速度に影響を及ぼさなかつたことを示す。追加の単量体が唯一の単量体であつた場合(試料板1及び8)のみ写真速度は許容されなかつた。

表 6

板	背面露光 (秒)	露光時間、(分)	
		7.5ミル線	2ミルドット
1	180	20	(3)
2	180	5	20
3	160	5	10
4	120	5-10	10
5	120	5	10
6	160	10	10
7	180	5	20
8	180	20	(3)

(3)=いずれの露光によつても2ミルのハイライトドットは保持されなかつた。

Solventで5分間洗浄することによつて現像し、1時間乾燥した。各露光時間において現像された板床面の深さを測定した。7.5ミルの床面深さを達成するのに要した時間が背面露光時間であつた。

主露光試験を使用して7ミルの線及び2ミルのハイライトドットを保持する露光時間を決定した。原板を、最初に決定した時間全面に背面露光した。次にカバーシートを除き、板の1つの区域がネガを通して5分間画像露光され、第2の区域がネガを通して10分間露光され、そして第3の区域がネガを通して20分間露光されるように試験ネガを通して板を露光した。上述したとおり板を現像した。露光時間は、7ミルの線を直線に保持するのに要した最小時間及びインチあたり120本の線のスクリーン上2%のハイライトドットを脱落なしに保持するのに

以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によつてこれを要約して示すことができる。

- a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体、並びに付加重合開始剤又は開始剤よりなる感光性組成物の層を化学放射線に曝露露光し、
 - b) 非露光部分を除去し、そして
 - c) 後現像処理を施す
- ことからなるフレキソ印刷感光性組成要素からの印刷用レリーフの製法において少なくとも1つの追加のエチレン系不飽和単量体を、単量体の全重量を基にして第1の単量体対追加の単量体の比が1:4~4:1の範囲になるよう添加し、該追加の単量体が結合剤のエラ

特開平2-108632(17)

ストマー領域と実質的に非配合性である場合には、層を像様露光する前に該追加の単量体が感光性組成物に添加されることによりフレキソ印刷用レリーフの柔軟性を増大させる改良法。

- 2) 結合剤がステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体であり、第1の単量体が1,6-ヘキサンジオールジアクリレートでありそして追加の単量体がジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートである前項1記載の方法。
- 3) 結合剤が予め形成された高分子結合剤及び交さ結合型コア及び非交さ結合型シェルを有するコアシェルミクロゲルのブレンドである前項1記載の方法。
- 4) 配合性試験を使用してエラストマー領域との追加の単量体の非配合性を決定する前項1

よりなるものである上記の構成要素。

- 6) 結合剤がステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体であり、第1の単量体が1,6-ヘキサンジオールジアクリレートでありそして追加の単量体がジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートである前項5記載の構成要素。
- 7) 結合剤が予め形成された高分子結合剤及び交さ結合型コア及び非交さ結合型シェルを有するコアシェルミクロゲルのブレンドである前項5記載のエレメント。
- 8) 追加の単量体が高プロポキシ化グリセロールトリアセテート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート及びビスフェノールA及びエピクロロヒドリンから誘導されるビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルよりなる群から選択され

記載の方法。

- 5) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性のカバーシートよりなるフレキソ印刷感光性構成要素であつて、該組成物が
 - (a) 熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤、
 - (b) 化学放射線によつて活性化される開始剤又は開始系、
 - (c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体、並びに
 - (d) 少なくとも1種の追加の付加重合性エチレン系不飽和単量体（ただし、第1の単量体対第2の単量体の比は、単量体の全重量を基にして1:4~4:1の範囲であり、該追加の単量体は、結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である）

る前項5記載の構成要素。

- 9) 感光性層が可塑剤をも有している前項5記載の構成要素。
- 10) 配合性試験を使用して結合剤のエラストマー領域との追加の単量体の非配合性を決定する前項5記載の構成要素。
- 11) 支持体、感光性組成物の層、並びに柔軟性のカバーシートよりなるフレキソ印刷感光性エレメントであつて、該組成物が
 - (a) 熱可塑性ステレン領域及びエラストマー・ブタジエン領域を有するステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体、
 - (b) 化学放射線によつて活性化される開始剤又は開始用系、
 - (c) 結合剤の両領域と若干の配合性を有する第1の付加重合性エチレン系不飽和単量体として1,3-ヘキサンジオールジアクリレ

特開平2-108632 (18)

一ト、並びに

(d) 結合剤のエラストマー領域と実質的に非配合性である追加の単量体(ただし、該単量体は、単量体の全重量を基にして第1の単量体対第2の単量体の比が1:4~4:1の範囲であるような量が添加される)よりなるものである上記の構成要素。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 高木千嘉

外2名

第1頁の続き

⑥Int. Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号
A 61 K 37/52	ADV	
	AGA	

⑦発明者 エルнст・レーパー アメリカ合衆国ペンシルバニア州(19342)グレンミルズ、ウッドチャツクウェイ 48
ツアマー